



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

FLORE

Repository istituzionale dell'Università degli Studi di Firenze

Uno studio di mineralogia ambientale nella zona mineraria dismessa di Boccheggiano (Toscana Meridionale)

Questa è la Versione finale referata (Post print/Accepted manuscript) della seguente pubblicazione:

Original Citation:

Uno studio di mineralogia ambientale nella zona mineraria dismessa di Boccheggiano (Toscana Meridionale) / Benvenuti M.; Mascaro I.; Corsini F.; Lattanzi P.; Parrini P.; Tanelli G.. - In: BOLLETTINO DELLA SOCIETÀ GEOLOGICA ITALIANA. - ISSN 0037-8763. - STAMPA. - 116:(1994), pp. 199-205.

Availability:

This version is available at: 2158/493058 since:

Terms of use:

Open Access

La pubblicazione è resa disponibile sotto le norme e i termini della licenza di deposito, secondo quanto stabilito dalla Policy per l'accesso aperto dell'Università degli Studi di Firenze (<https://www.sba.unifi.it/upload/policy-oa-2016-1.pdf>)

Publisher copyright claim:

(Article begins on next page)

UNO STUDIO DI MINERALOGIA AMBIENTALE NELLA ZONA MINERARIA DISMESSA DI BOCCHEGGIANO (TOSCANA MERIDIONALE)

(presentato alla 77^a Riunione estiva – Congresso nazionale della S.G.I., Bari, 26-28 Settembre 1994)

M. BENVENUTI (*), I. MASCARO (*), F. CORSINI (*), P. LATTANZI (**),
P. PARRINI (*) & G. TANELLI (***)

RIASSUNTO

La valutazione dell'impatto ambientale causato dalle attività minerarie, nonché la possibile bonifica e riutilizzazione delle aree minerarie dismesse rappresenta un campo di ricerca interdisciplinare di rilievo ed in continua crescita ed evoluzione. Nell'area di Boccheggiano-Fontalcinaldo l'attività mineraria per la coltivazione di Cu, Fe è documentata dalla fine del XVI secolo, e, per la pirite, dal primo decennio del secolo fino al 1994. L'attività mineraria ha provocato profonde trasformazioni paesaggistiche ed ambientali, la più evidente delle quali è la presenza di molteplici discariche. Ne sono state campionate quattro, due di coltivazione (Fontalcinaldo e Fontebuona), una di residui di flottazione (Gabellino) e una di resti di trattamento pirometallurgico (Merse Ribudelli). Le fasi primarie presenti nelle discariche sono essenzialmente minerali dei corpi minerari (pirite, gesso, quarzo, carbonati, cloriti e miche), e fasi prodotte dal trattamento pirometallurgico (ematite). I minerali secondari includono solfati di ferro e di rame, carbonati di Cu, idrossidi di Fe e Al. Sono stati rinvenuti inoltre cassiterite neogenica (Fontalcinaldo) e probabile calkinsite ($(\text{Ce}, \text{La})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fontebuona). I campioni di discarica mostrano tenori variabili di elementi tossici: As e Pb sono dominanti nelle discariche di Fontalcinaldo e Fontebuona; Zn e Pb nel bacino di flottazione del Gabellino e Cu e Bi nella discarica di Merse Ribudelli. Con la parziale eccezione di Fe e Mn, il contenuto in metalli e l'acidità delle acque che drenano le aree di discarica sono particolarmente elevati solo nelle immediate vicinanze degli accumuli di discarica.

TERMINI CHIAVE: *Discariche minerarie, inquinamento da metalli pesanti, Toscana.*

ABSTRACT

Mining activity in the Boccheggiano-Fontalcinaldo area (southern Tuscany) dates back at least to the XVIth century A.D. and lasted up to very recent times. Copper-rich hydrothermal veins, massive pyrite deposits and their gossans were exploited.

Two mine waste dumps (Fontalcinaldo, Fontebuona), one flotation tailings impoundment (Gabellino), and one roasting/smeltering waste dump (Merse-Ribudelli) in the study area were selected to ascertain the environmental effects of such a long protracted mining activity.

Primary waste mineralogy is mainly characterized by pyrite, gypsum, quartz, carbonates, chlorites, and micas. Secondary oxidation mineralogy includes Fe- and Cu-sulphates and hydroxy-sulphates, Cu-carbonates, Fe- and Al-oxyhydroxides, and other peculiar phases (neogenic cassiterite at Fontalcinaldo; probable calkinsite, $(\text{Ce}, \text{La})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, at Fontebuona).

Mine waste samples show extremely variable contents of toxic elements (Cu, Pb, Zn, Bi, Cd, As), with average values in the order of hundreds to thousands of ppm (except for Bi and Cd). In some samples, the abundance of proper minerals of these metals cannot account for the entire metal load. Conceivably, either solid solution substitutions or adsorption processes contribute to the intake of released metals into newly formed minerals. Release and transport of pollutants was affected at variable degrees by acid-neutralization processes.

The highest metal and acid concentrations occur immediately close to the investigated wastes, and rapidly decrease moving downstream some hundreds of metres or less, with partial exception for Mn and Fe. Other than to dilution effects, this phenomenon may be ascribed to metal adsorption and precipitation of solid phases.

KEY WORDS: *Mine waste dumps, heavy metal pollution, Tuscany.*

INTRODUZIONE

Nell'area di Boccheggiano l'attività mineraria è storicamente documentata dal XVI secolo, epoca in cui Vannoccio Biringuccio era

(*) Dip.to di Scienze della Terra, Università di Firenze.

(**) Dip.to di Scienze della terra, Università di Cagliari.

(***) Dip.to di Scienze della Terra, Università Federico II di Napoli.

direttore delle ferriere di Boccheggiano e venivano coltivati cappellacci di ossidi e idrossidi di ferro. Nel secolo XVIII, con Giovanni Arduino, iniziano le coltivazioni delle mineralizzazioni cuprifere che verranno continuate poi a grande scala tra la fine dell'Ottocento e gli inizi del Novecento. In particolare, negli anni tra il 1889 e il 1914, vennero estratte dal «Filone quarzoso-cuprifero di Boccheggiano» 1,5 Mt di minerale grezzo con tenore di Cu del 4-8%. Il minerale a basso tenore veniva trattato in loco attraverso un processo di arrostitimento e riduzione in fornace. Nel 1906 è iniziata nell'area di Boccheggiano-Fontalcinaldo la coltivazione dei giacimenti a pirite, che si è protratta fino al 1994 nei diversi centri estrattivi di Campiano, Baciolo, Bagnolo, Ballarino, Mulignoni, Rigagnolo, Fontebona, Fontalcinaldo ed altri, con una produzione totale dell'ordine di alcune decine di milioni di tonnellate di pirite (cfr. TANELLI, 1983). Attività minerarie così estese e protratte nel tempo hanno lasciato sul territorio, fra l'altro, molteplici discariche minerarie abbandonate, che possono determinare la formazione di acque di drenaggio acide ed inquinate da metalli pesanti (PLUMLEE, 1994). L'area mineraria di Boccheggiano-Fontalcinaldo risulta ideale per un progetto di ricerca in «mineralogia ambientale», mirato alla valutazione delle ricadute ambientali delle discariche minerarie, ed alla successiva modellizzazione spazio-temporale dell'inquinamento. Essendo queste le finalità ultime della ricerca, nel presente lavoro intendiamo fornire alcuni dati preliminari sulle caratteristiche mineralogico-composizionali di campioni di discarica ed acque drenanti.

INQUADRAMENTO GEO-GIACIMENTOLOGICO

In accordo con COSTANTINI *et alii* (1994) i terreni presenti nell'area di Boccheggiano-Fontalcinaldo (fig. 1) possono essere raggruppati in quattro principali unità: 1) sedimenti quaternari e Neoautoctoni (Miocene-Pliocene sup.); 2) flysch arenacei, argillitici ± carbonatici delle Liguridi (Cretaceo-Paleocene); 3) formazione anidritico-carbonatica-«Anidriti di Burano»/«Calcere Cavernoso» (Triassico sup.) della Falda Toscana; 4) formazioni filladiche con intercalazioni di lenti anidritiche («Filladi di Boccheggiano»-AUCTT, Triassico ?)-Paleozoico) dell'Unità di Monticiano-Roccastrada. Queste sequenze sono state interessate dagli

eventi tettonici e geotermici connessi all'evento appenninico dell'orogenesi alpina. In particolare durante le fasi tardo orogeniche (Tortoniano-Pliocene) si sono formate nella zona una serie di faglie distensive ad alto angolo, la più importante delle quali è la cosiddetta «faglia di Boccheggiano». Alcuni depositi di pirite (es. Campiano) ed i depositi filoniani polimetallici («filone quarzoso-cuprifero di Boccheggiano») sono spazialmente associati alle faglie distensive, mentre altri depositi di pirite sono localizzati al contatto tra le rocce del basamento dell'Unità di Monticiano-Roccastrada e il soprastante «Calcere Cavernoso». L'origine dei depositi filoniani a solfuri polimetallici è concordemente attribuita ai fenomeni di idrotermalismo associati alle fase distensiva tardo-orogenica. Per i depositi a pirite sono stati proposti vari modelli genetici: alcuni autori (TANELLI & LATTANZI, 1983) ipotizzano un processo articolato in più stadi, in cui mineralizzazioni o pre-adunamenti a pirite di età presumibile paleozoico-triassica avrebbe subito forti processi di rimobilizzazione durante gli eventi tettono-metamorfici appenninici.

TIPOLOGIA DELLE DISCARICHE, CAMPIONAMENTO E METODI ANALITICI

Allo stadio attuale di ricerche sono state campionate quattro discariche rappresentative dei diversi tipi censiti nella zona: 1) Fontalcinaldo e Fontebona, discariche di coltivazione; 2) Gabellino, discarica di sterili di flottazione; 3) Merse Ribudelli, discarica formata da estesi accumuli di resti dei processi di trattamento metallurgico del minerale del «filone quarzoso-cuprifero di Boccheggiano».

Nelle discariche i campioni sono stati prelevati a diversa profondità (comunemente 0-15, 15-30, 30-45 cm) con un carotiere a percussione manuale. Inoltre sono stati presi campioni di acque superficiali a monte e a valle delle discariche. La mineralogia è stata determinata attraverso lo studio al microscopio binoculare, in luce trasmessa e riflessa, SEM/EDS e attraverso diffrattometria a raggi X.

Le analisi chimiche sui campioni solidi sono state eseguite mediante fluorescenza RX utilizzando uno strumento Philips PW1480 con un tubo a Mo e cristallo analizzatore LIF220; come standard sono stati usati campioni provenienti dalle discariche ed analizzati in modo

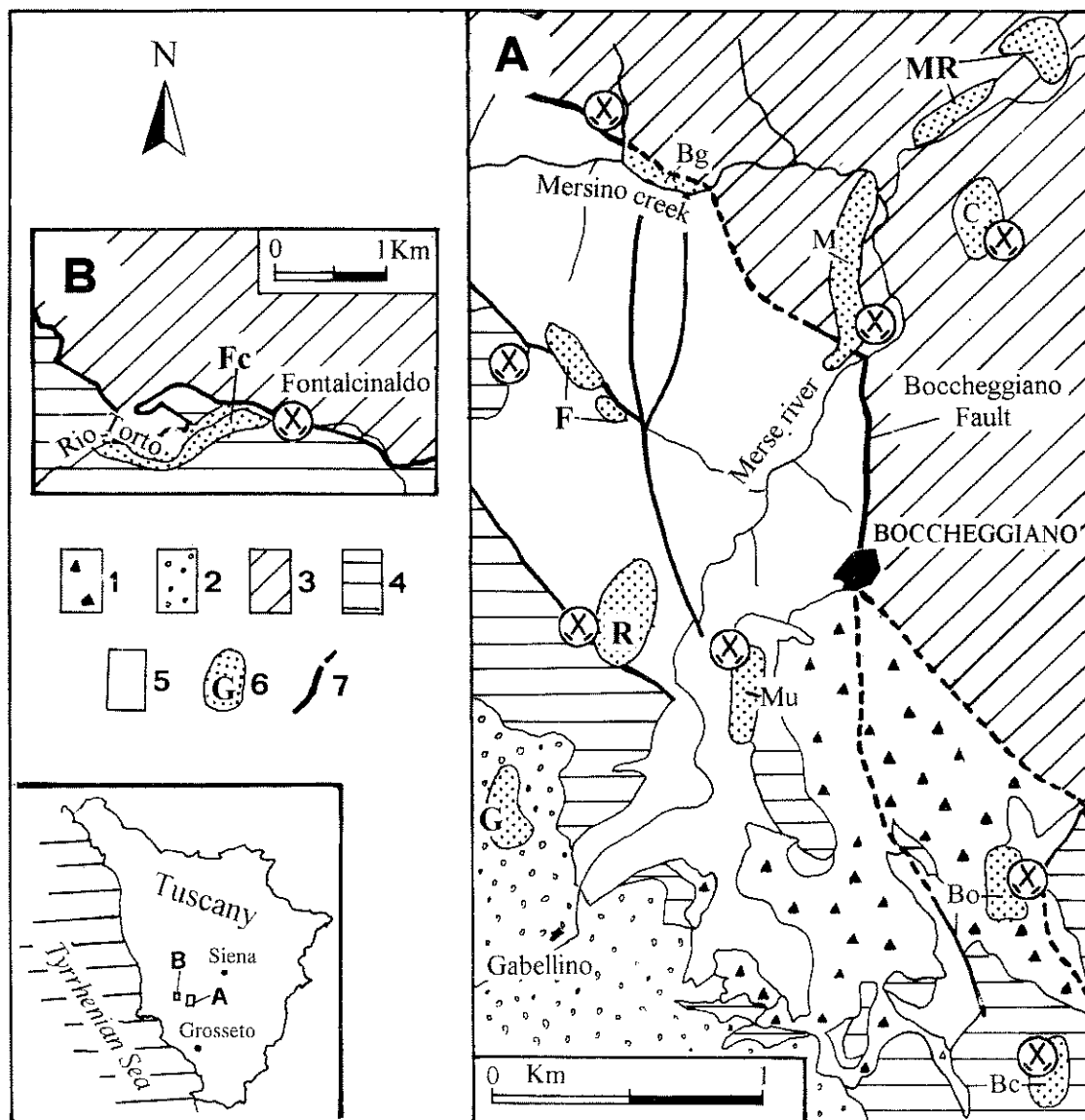


TABELLA 1

Mineralogia delle discariche minerarie, di flottazione e pirometallurgiche dell'area di Boccheggiano. Abbondanza relativa delle fasi rinvenute: XX=molto abbondante; X=abbondante; x=minore. Abbreviazioni dei minerali e fasi pirometallurgiche: al: alunite, ang: anglesite, asp: arsenopirite, az: azzurrite, ba: barite, bis: bismutite, bs: bassanite, calc: calcite, calk: calkinsite, ccp: calcopirite, cel: celestina, chl: cloriti, chrys: crisocolla, clay: minerali argillosi, cop: copiapite, cs: cassiterite, Cu: rame, di: diasporo, dol: dolomite, fb: fibroferrite, gn: galena, goe: goethite, gyps: gesso, hem: ematite, il: ilmenite, jar: jarosite, lp: lepidocrocite, ma: meta-aluminate, mag: magnetite, mc: malachite, mus: muscovite, ov: olivina, po: pirrotina, px: pirosseno, py: pirite, qz: quarzo, rhod: rodocrosite, S: zolfo nativo, sd: siderotilo, sid: siderite, sp: sfalerite.

	Minerali primari														Minerali secondari							Minerali terziari e quaternari
Località	qz	gyps	calc	mus	chl	dol	py	sp	po	ccp	gn	hem	goe	fasi minori	goe	jar	cop	al	clay	gyps	fasi minori	
Gabellino (sterili di flottazione)	XX	XX	X	X	X	x	X	x	x	x	x	x		mag, il, cel, asp	X	x		x	X	X	fb, S, ang, cop	bs
Fontebona (discarica di coltivazione)	XX	X	x	X	X	x	x					x	x	mag, sp, ccp	x	x	x	x	x	x	fb, S(?), di, az, chrys, bis(?), mc, calk(?)	sd (?)
Merse Ribudelli (discarica metallurgica)	XX			x	x							XX		calc, ba, py, px, ov, ccp, po, Cu	X	x	x		x			sd
Fontalcinaldo (discarica di coltivazione)	XX	XX	X			x	X					X	x	sp, mag, rhod, sid, asp, cs, clay	x		x		X	x	lp (?), cs	bs, ma

indipendente da tre distinti laboratori (Lab. AAS-Dip. Scienze della Terra di Firenze; Laboratorio ICP - N. Solmine-Grosseto; Lab. ICP, NAA - ACTLAB, Canada). Le intensità del picco Compton sono state usate per determinare i coefficienti di assorbimento di massa dei campioni da analizzare. I prelievi delle acque sono stati effettuati sia in inverno che in estate. Le acque sono state dopo il prelievo filtrate

(0.45µ), acidificate e quindi in laboratorio analizzate per Spettrofotometria ad assorbimento atomico con fiamma e con fornello a grafite.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La mineralogia delle discariche è riportata nella tab. 1. Seguendo sostanzialmente i

TABELLA 2

Tenori in metalli pesanti nelle discariche di Boccheggiano-Fontalcinaldo. Il contenuto degli elementi analizzati è riportato in ppm. N: numero dei campioni analizzati.

Località	Pb		Bi		As		Zn		Cu		Cd		N
	media	intervallo	media	intervallo	media	intervallo	media	intervallo	media	intervallo	media	intervallo	
Gabellino	6750	672-29200	38	3-80	268	88-429	524	154-807	678	264-1080	4	2-6	25
Fontebona	219	106-346	26	7-37	705	55-1075	311	29-460	177	29-460	4	b.d.l.-8	5
Merse Ribudelli	747	53-783	446	13-885	166	36-386	256	89-2280	709	252-2280	9	b.d.l.-16	8
Fontalcinaldo	2450	449-5670	9	b.d.l.-44	138	50-388	6080	154-16750	299	81-1470	18	3-59	8

TABELLA 3

Analisi delle acque superficiali dell'area di Boccheggiano-Fontalcinaldo.

Il contenuto degli elementi analizzati è espresso in ppm. I valori sottolineati sono superiori al massimo tenore consentito per le acque potabili secondo il DPR n. 236/88 (in ppm: Fe=0.2; Mn=0.05; Cu=1; Zn=3; Pb=0.05; pH≤6). Il campionamento è stato fatto in periodo invernale (i) ed in periodo estivo (e).

Gabbellino													
Campioni		Fe		Cu		Pb		Zn		Mn		pH	
i	e	i	e	i	e	i	e	i	e	i	e	i	e
F6		<u>22</u>		0.82		<u>0.32</u>		<u>46.5</u>		<u>15.1</u>		<u>4.2</u>	
F7	FC16	<u>0.7</u>	<u>1.9</u>	<0.05	0.01	<0.004		<u>3.2</u>	0.18	<u>3.2</u>	<u>0.75</u>	7.7	8
F8		<u>0.35</u>		"		"		0.93		<u>0.93</u>		<u>8.1</u>	
T. Rigagnolo (Fontebona)													
VB1		<u>1.2</u>		<0.05		<0.004		0.3		<u>0.5</u>		<u>6.2</u>	
VB3		<0.1		<0.05		"		0.2		<u>0.8</u>		<u>6.8</u>	
VB4		"		"		"		<0.03		<u>0.3</u>		<u>6.4</u>	
VB5		<u>1.7</u>		"		"		0.1		<u>0.6</u>		<u>6.8</u>	
VB7		<0.1		"		"		<0.03		<0.05		7.1	
VB10		<u>2.1</u>		"		"		0.08		<u>0.5</u>		<u>6.5</u>	
VB12		<0.1		"		"		0.03		<u>0.4</u>		<u>6.6</u>	
VB14		"		"		"		<0.03		<u>0.2</u>		7	
F. Merse (Merse Ribudelli e altre scariche)													
F9		0.12		<0.05		<0.004		<0.03		<0.05		<u>6.9</u>	
F10		0.13		"		"		0.06		"		7.9	
R1	FC13	<0.1	<0.1	"	0.01	"	<0.004	0.3	0.29	<u>0.5</u>	<u>0.56</u>	<u>6.9</u>	<u>6.9</u>
R2P		<u>717</u>		<u>11.3</u>		0.02		<u>30.5</u>		14		<u>2.6</u>	
R2C	FC12	<0.1	<0.1	<0.05	0.03	<0.004	"	0.3	0.30	<u>0.7</u>	<u>0.75</u>	7.5	7.7
F14M	FC11	"	<0.1	"	0.029	"	"	<0.03	0.17	<0.05	<u>0.21</u>	8	<u>6.8</u>
F14D		<u>430</u>		<u>3.5</u>		"		<u>12.3</u>		<u>2.2</u>		<u>2.6</u>	
F14V		<0.1		<0.05		"		0.04		<0.05		7.4	
R4	FC10	"	<0.1	"	0.015	"	"	<0.03	0.86	<u>0.3</u>	<u>0.19</u>	<u>8.1</u>	7.7
R5	FC9	<u>1.7</u>	<0.1	"	0.5	"	"	"	0.24	<0.05	<u>0.23</u>	7.5	<u>6.8</u>
F17	FC5	<0.1	<0.1	"	0.08	"	"	0.05	0.21	<u>0.13</u>	<u>0.21</u>	<u>8.2</u>	7.7
F18	FC6	"	<0.1	"	0.01	"	"	"	0.15	<0.05	<u>0.06</u>	<u>8.3</u>	
R6	FC4	"	<0.1	"	"	"	"	0.03	0.17	<u>0.2</u>	<u>0.11</u>	7.1	
T. Rio Torto (Fontalcinaldo)													
F1		<0.1		<0.05		<0.004		0.12		<u>0.25</u>		<u>6.9</u>	
F2		<u>0.35</u>		"		"		0.23		<u>0.4</u>		7.4	
F3	FC1	<u>155</u>	<u>804</u>	1.1	8	"	0.028	1.1	14	<u>4.3</u>	<u>68</u>	<u>3.1</u>	<u>2.3</u>
F4	FC2	<u>50</u>	<u>164</u>	0.82	<u>3.5</u>	"	0.029	0.85	<u>11</u>	3	<u>69</u>	<u>3.4</u>	<u>2.7</u>
F5		<u>60</u>		0.69		"		"		<u>3.4</u>		<u>3.2</u>	

criteri classificativi di JAMBOR & OWENS (1993) sono state indicate tre tipologie di minerali: 1) «primari» – minerali originari dei materiali posti in discarica, 2) «secondari» – minerali supergenici formati in «situ» negli accumuli di discarica, 3) «terziari» e «quaternari» – formati dopo il campionamento, sia senza alcun trattamento, sia per essiccamento in stufa a $T < 60^{\circ}\text{C}$.

Dalla tab. 1 possiamo rilevare come la mineralogia primaria sia principalmente caratterizzata da solfuri di Fe, Cu, Zn, Pb, ossidi di Fe, quarzo, gesso, calcite, miche e cloriti. La pirite è il minerale opaco più abbondante in tutte le discariche eccetto nei cumuli di rosticci dove l'ematite parzialmente derivata dal processo di arrostitimento è la fase metallifera più importante. Carbonati (calcite e dolomite) e silicati (cloriti e muscovite) sono comuni nelle discariche di Fontalcinaldo e del Gabellino, relativamente scarsi a Fontebona e quasi del tutto assenti nella discarica di Merse Ribudelli. I minerali secondari sono presenti in quantità variabile, ma comunque subordinata ai minerali primari.

Oltre i solfati di Fe, Cu, Al, i carbonati di Cu, idrossidi di Fe e Al sono state rinvenute fasi particolari come cassiterite neogenica (Fontalcinaldo), ed una probabile calkinsite $(\text{Ce,La})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fontebona). Minerali «terziari» e «quaternari» sono presenti solo in tracce ed includono siderotilo, bassanite e meta-aluminite. I campioni di discarica mostrano contenuti molto variabili degli elementi chimici analizzati (tab. 2). In particolare nelle varie discariche gli elementi dominanti sono: As e Pb a Fontalcinaldo e Fontebona; Zn e Pb a Gabellino; Cu e Bi nella discarica di Merse Ribudelli. I campioni che presentano un più alto tenore di metalli generalmente sono caratterizzati dalla presenza di minerali propri (primari e/o secondari) dello specifico metallo (es. calcopirite, sfalerite, galena, anglesite, malachite, etc.). In altri casi il contenuto in metalli riscontrato nei campioni è probabilmente ascrivibile a fenomeni di assorbimento, intrappolamento e/o sostituzioni isomorfogene in fasi non proprie (es. idrossidi di Fe e Al, minerali argillosi, etc.). La tab. 3 riporta il tenore degli elementi analizzati (Fe, Mn, Cu, Pb e Zn) ed il pH delle acque di drenaggio. Il contenuto in ferro nelle acque a maggiore basicità è imputabile sia alla componente ionica dell'elemento, sia dalla eventuale presenza di ferro-complessi, sia, e soprattutto, alla presenza in sospensione di

idrossidi colloidali aventi dimensioni inferiori a 0.45μ . La mancanza di regolari variazioni nella composizione delle acque in relazione a cicli stagionali non consente, almeno con i dati attualmente disponibili, di stabilire correlazioni fra caratteristiche composizionali delle acque e fattori climatici e morfologici (cfr. McKNIGHT *et alii*, 1988). L'elevata acidità ed il più alto tenore in metalli riscontrato nei campioni di acque prelevate nelle immediate vicinanze delle discariche diminuisce poi rapidamente spostandosi verso valle di poche centinaia di metri, con parziale eccezione per Fe e Mn. Oltre agli effetti della diluizione, questo miglioramento della qualità delle acque è anche da imputarsi alla formazione di precipitati di colore ocra e rossastri che si osservano negli alvei in zone prospicienti le aree di discarica. Da risultati preliminari risulta che tali precipitati sono formati essenzialmente da solfati e idrossidi di Fe, contenenti fino a 0.7% Ni, 1.2% Cu, 4.7% As e 6.7% Pb (analisi semiquantitative in % in peso-SEM/EDS).

I risultati fin qui ottenuti possono essere così sintetizzati:

- 1) le discariche possono contenere quantità variabili, ma sempre piuttosto elevate di elementi tossici come Cu, Pb, Zn, As, Bi e Cd;
- 2) nelle discariche sono presenti fasi (calcite, dolomite, clorite, muscovite) che possono in misura differente tamponare il pH, e quindi, la concentrazione degli elementi inquinanti presenti nelle acque interstiziali. La presenza e abbondanza delle fasi tampone, quindi, unitamente ad altri fattori, in particolare la natura litologica delle formazioni interessate alla circolazione delle acque, possono influenzare in modo significativo l'evoluzione dei processi di dispersione nell'ambiente degli elementi inquinanti;
- 3) le acque di drenaggio mostrano, con parziale eccezione di Fe e Mn, alti contenuti di metalli e pH acido solo nelle immediate vicinanze delle discariche.

RINGRAZIAMENTI

Le ricerche hanno beneficiato dei contributi finanziari del MURST (ex-40% ed ex-60%) e del Consiglio Nazionale delle Ricerche (Centro per la Minerogenesi e la Geochimica Applicata di Firenze).

*Manoscritto pervenuto l'8 marzo 1995.
Testo approvato per la stampa l'11 dicembre 1995.
Ultime bozze restituite il 27 marzo 1997.*

BIBLIOGRAFIA

- BENVENUTI M., MASCARO I., CORSINI F., LATTANZI P., PARRINI P. & TANELLI G. (1997) - *Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Boccheggiano (Southern Tuscany, Italy)*. *Environmental Geology*, **30**, 238-243.
- COSTANTINI A., ELTER F.M., PANDELI E., PASCUCCI V., SANDRELLI F. & TOGNANI M. (1994) - *Geology of the Boccheggiano and Serrabottini area (Grosseto)*. *Mem. Soc. Geol. Ital.*, **48**, 73-78.
- JAMBOR J.L. (1994) - *Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products*. In: *The environmental geochemistry of sulfide mine waste*. Mineral. Ass. of Canada, Short Course Handbook, **22**, 59-102.
- JAMBOR J.L. & OWENS D.R. (1993) - *Mineralogy of tailings impoundment at the former edge of Sudbury structure, Ontario*. CANMET Div. Rep. MSL93-4 (CF), Dept. Energy Mine Res. Canada.
- McKNIGHT D.M., KINMBAL B.A. & BENCALA K.E. (1988) - *Iron photoreduction and oxidation in an acidic mountain stream*. *Science*, **240**, 637-640.
- PLUMLEE G. (1994) - *Environmental geology models of mineral deposits*. SEG Newsletter, **16**, 5-6.
- TANELLI G. (1983) - *Mineralizzazioni metallifere e mineralogenesi della Toscana*. *Mem. Soc. Geol. It.*, **25**, 91-109.
- TANELLI G. & LATTANZI P. (1983) - *Pyritic ores of southern Tuscany, Italy*. *Geol. Soc. S. Afr.*, Special Issue, **7**, 315-323.